SEMESTRAL

UNI

academiacesarvallejo.edu.pe

ACADEMIA CÉSAR VALLEJO

ACADEMIA CÉSAR VALLEJO

ACADEMIA CÉSAR VALLEJO

ACADEMIA CÉSAR VALLEJO

SEMESTRAL

UNI

academiacesarvallejo.edu.pe

ACADEMIA CÉSAR VALLEJO

QUÍMICA

Tema: Celdas Galvánicas

Docente: Enrique De La Cruz S.

I. INTRODUCCIÓN

Sabias que conociendo el pH (potencial de iones hidrógeno) de una dispersión podemos predecir su acidez, basicidad o carácter neutro.

Así por ejemplo, la leche es una dispersión heterogénea ácida.

Quizás te habrás preguntado, ¿Cuál es el fundamento químico que justifica tanto el cargado y descargado de la batería de tu celular?

La respuesta a esta pregunta tiene como base teórica la espontaneidad y no espontaneidad de reacciones redox que se llevan a cabo en el interior del dispositivo y cuyos orígenes tienen como base a las CELDAS GALVÁNICAS (o Voltaicas).

II. OBJETIVOS:

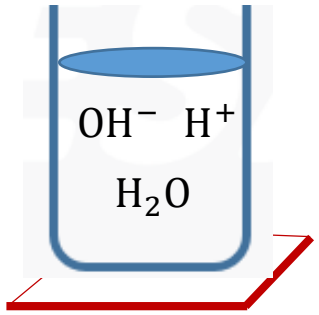
Los estudiantes al término de la sesión de clases serán capaces de:

1. **Cuantificar** la acidez o basicidad de las soluciones acuosas diluidas a partir de su pH.
2. **Comprender** el fundamento científico que permite la generación de electricidad (espontaneidad) a partir del uso de electrodos y electrolitos de igual concentración que forman parte del diseño de una celda galvánica.

ACADEMIA CÉSAR VALLEJO

III. AUTOIONIZACIÓN DEL AGUA

El agua es un electrólito muy débil que se ioniza parcialmente formando un equilibrio iónico **entre sus moléculas con sus iones** formados: $H^+_{(ac)}$ y $OH^-_{(ac)}$. Para ello, debemos tener presente que:



$$H^+_{(ac)} + H_2O_{(l)} \longrightarrow H_3O^+_{(ac)}$$

$$[H^+] <> [H_3O^+]$$

- Según Bronsted y Lowry:

$$H_2O_{(l)} + H_2O_{(l)} \leftrightarrows H_3O^+_{(ac)} + OH^-_{(ac)}$$

- Según S. Arrhenius:

$$1\ H_2O_{(l)} \leftrightarrows 1\ H^+_{(ac)} + 1\ OH^-_{(ac)}$$

Del equilibrio iónico: $K_i = \dfrac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$

$K_i\,[H_2O] = [H^+]\,[OH^-]$

K_w: producto iónico del agua

$$\boldsymbol{K_w = [H^+]\,[OH^-]}$$

Importante:

- A cualquier temperatura en el agua pura:

  $[H^+] = [OH^-]$

- K_w solo depende de la temperatura, siendo su variación directa, es decir: un ↑T → un↑ K_w
- **A 25°C:** $\boldsymbol{K_w = 10^{-14}}$

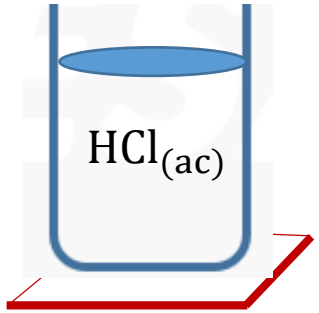
Como: $[H^+] = [OH^-]$ entonces:

$[H^+] = 10^{-7}$ M y $[OH^-] = 10^{-7}$ M

IV. ACIDEZ o BASICIDAD DE UNA SOLUCIÓN ACUOSA DILUIDA:

A 25°C, podemos preparar tres tipos de **soluciones acuosas diluidas**.

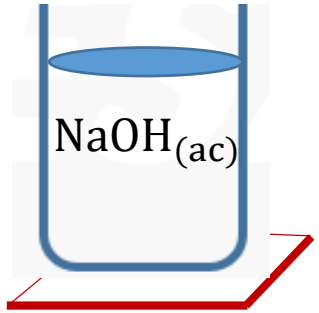
Ejemplo:



$$HCl_{(ac)} \longrightarrow H^+_{(ac)} + Cl^-_{(ac)}$$

Solución Ácida$_{(ac)}$:

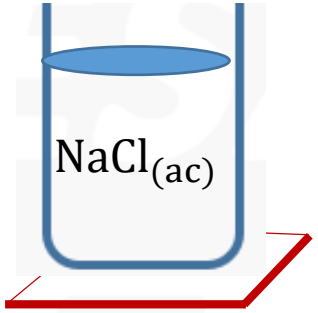
$$[H^+] > [OH^-]$$



$$NaOH_{(ac)} \longrightarrow Na^+_{(ac)} + OH^-_{(ac)}$$

Solución Básica$_{(ac)}$:

$$[OH^-] > [H^+]$$



$$NaCl_{(ac)} \longrightarrow Na^+_{(ac)} + Cl^-_{(ac)}$$

Solución Neutra$_{(ac)}$:

$$[H^+] = [OH^-]$$

Para los tres tipos de soluciones, se cumple a 25°C:

$$K_w = [H^+]\,[OH^-] = 10^{-14}$$

Ejemplo:

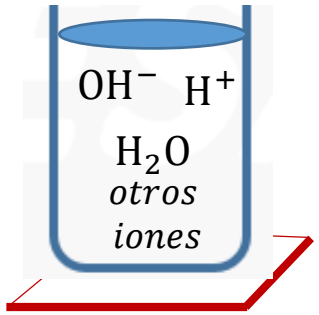
Determinar la concentración molar del ion hidróxido, en una solución $HCl_{(ac)}$ 0,001M a 25°C.

Resolución:

El $HCl_{(ac)}$ es un ácido monoprotico fuerte

V. POTENCIAL DE HIDRÓGENO (pH)

- El pH es una medida del grado de acidez o basicidad de una **solución acuosa diluida** ([Sto.] ≤ 1 *M*).



Para ello, se debe conocer:

$$[H^+] = \frac{n_{H^+}}{V}$$

- Experimentalmente **el pH** se mide con instrumentos llamados potenciómetros o pHímetros.

- El pH es una cantidad adimensional y matemáticamente se expresa así:

$$pH = -\log[H^+]$$

$$[H^+] = 10^{-pH}\ M$$

Ejemplos:

- pH = 1 → $[H^+] = 10^{-1} = 0{,}1M$
- pH = 2 → $[H^+] = 10^{-2} = 0{,}01M$
- pH = 3 → $[H^+] = 10^{-3} = 0{,}001M$

También: $pOH = -\log[OH^-]$

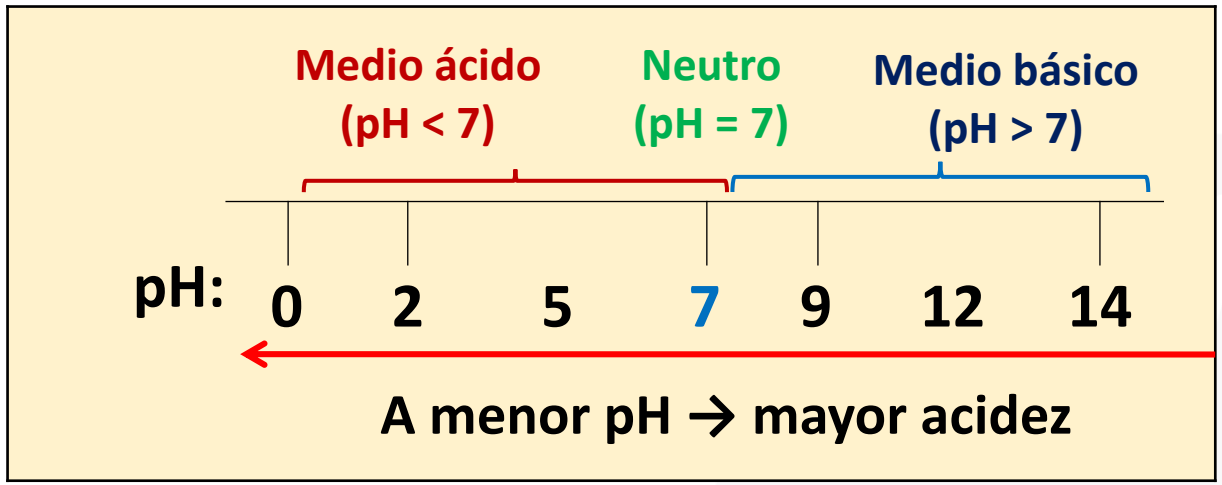
$$[OH^-] = 10^{-pOH}\ M$$

Solo a **T=25°C**: $\mathbf{pH + pOH = 14}$

Conclusión:

A mayor pH ⟹ Menor $[H^+]$ ⟹ Menor acidez

ESCALA del POTENCIAL DE HIDRÓGENO a 25°C



Ejercicio 1:

Determinar el pH a 25°C, considere que log 2 = 0,30

a) $HCl_{(ac)}$: 0,001M

b) $Ca(OH)_{2\ (ac)}$: 0,04N

Resolución:

Se trata de electrolitos fuertes.

Ejercicio 2:

Determinar el pOH de 2L de una solución acuosa que se preparó diluyendo 40mg de NaOH.

$\overline{M}(NaOH) = 40\ g/mol$, Log5 = 0,7

Rpta.: pOH = 3,3

Resolución

Ejercicio 3

Determinar el pH de una solución acuosa CH_3COOH

0,02M a 25°C; $K_a = 1{,}8x10^{-5}$, log 6 = 0,78

Rpta.: pH = 3,22

Resolución

Ejercicio 4:

Determinar el pOH de una solución acuosa NH_3 0,5M a 25°C; $K_b = 1{,}8x10^{-5}$, log 3 = 0,48

Rpta.: pOH = 2,52

Resolución

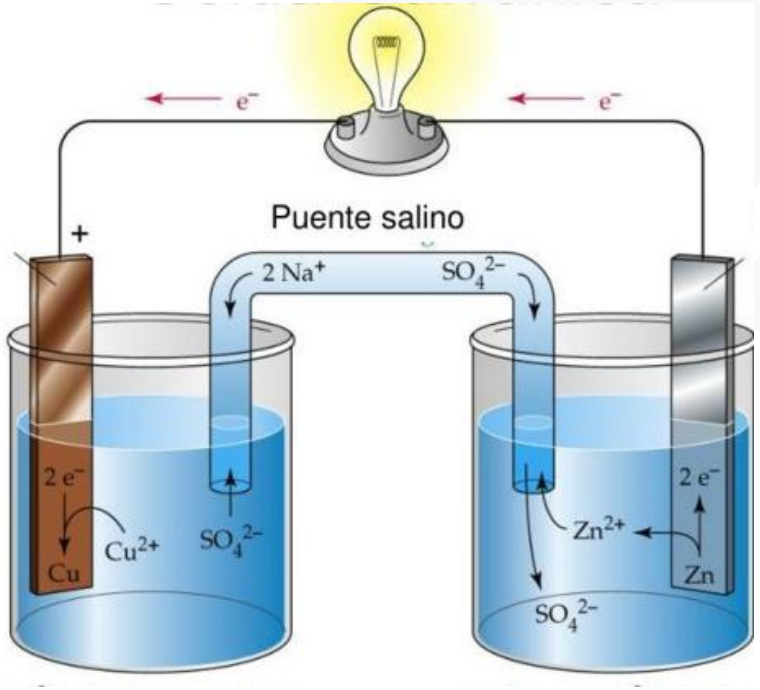
VI. ELECTROQUÍMICA

Rama de la ciencia química encargada de estudiar las relaciones que se establecen entre la corriente eléctrica y las reacciones químicas, es decir, la electroquímica estudia las reacciones químicas que permiten la generación de corriente eléctrica y los fenómenos químicos causados por la acción de la corriente eléctrica.

CELDAS GALVÁNICAS

Objetivo:

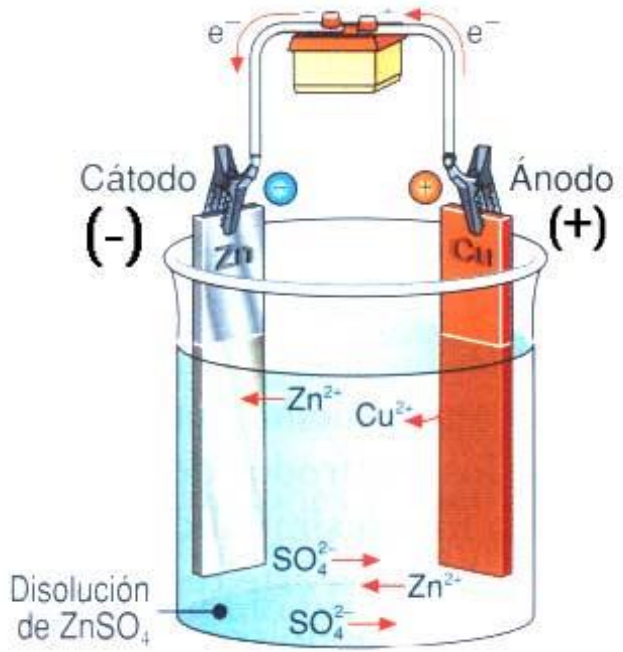
Generar energía eléctrica a partir de reacciones redox espontáneas.



CELDAS ELECTROLÍTICAS

Objetivo:

Descomponer y obtener sustancias químicas a partir de reacciones redox NO espontáneas.



VII. CELDAS GALVÁNICAS O VOLTAICAS

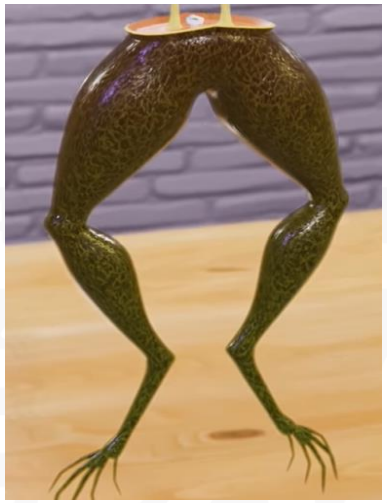
Muy atentos pues te realizaré algunas preguntas…

Se sugiere…

Iniciar a partir de 2´13”

VII. CELDAS GALVÁNICAS O VOLTAICAS

Preguntas del video observado:



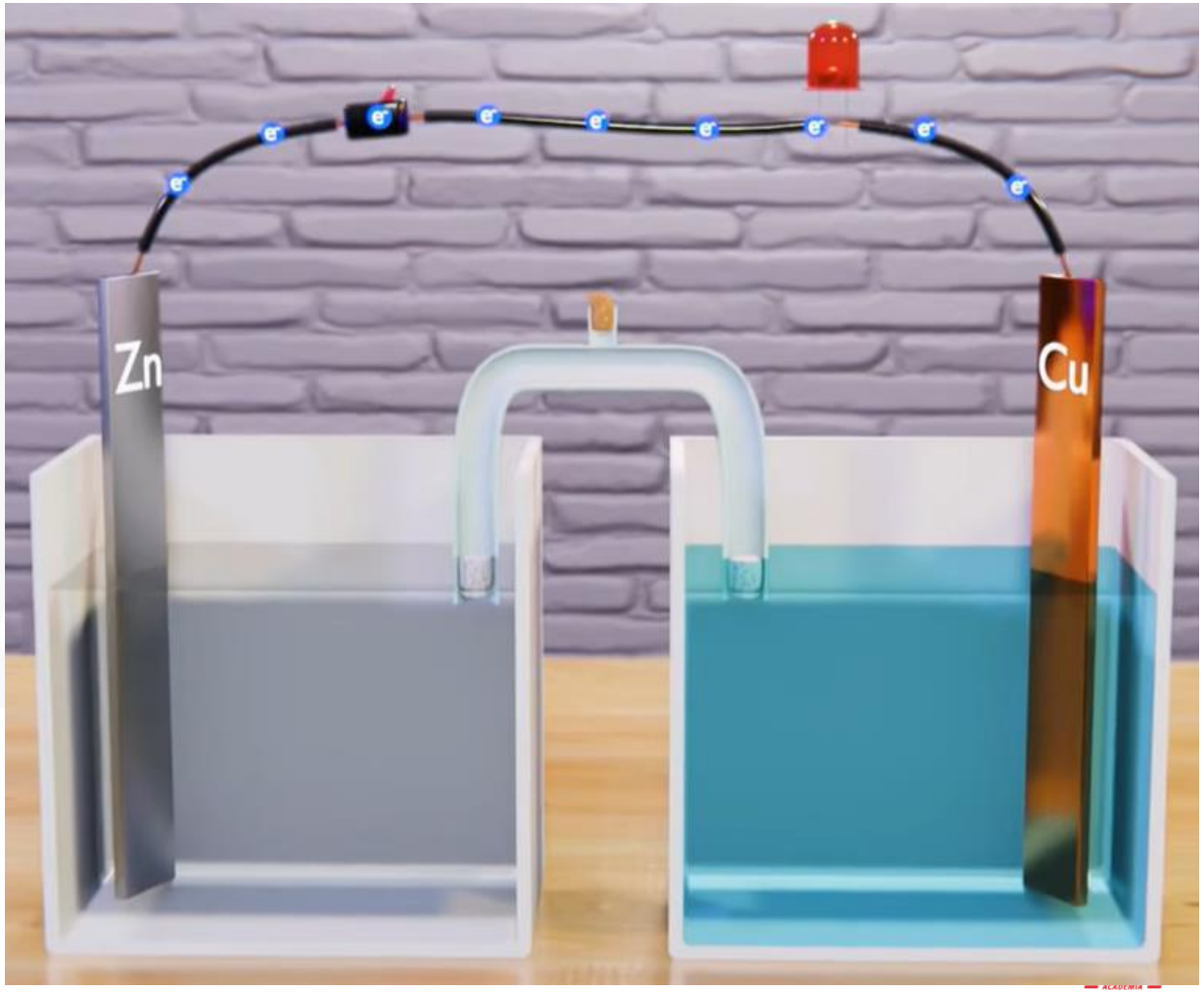
1. ¿Cuál crees que es el electrolito en las ancas de la rana?

2. ¿Cuántos electrolitos se utilizaron?

3. La corriente eléctrica viaja del electrodo $\frac{}{Zn\ o\ Cu}$ al electrodo de $\frac{}{Zn\ o\ Cu}$

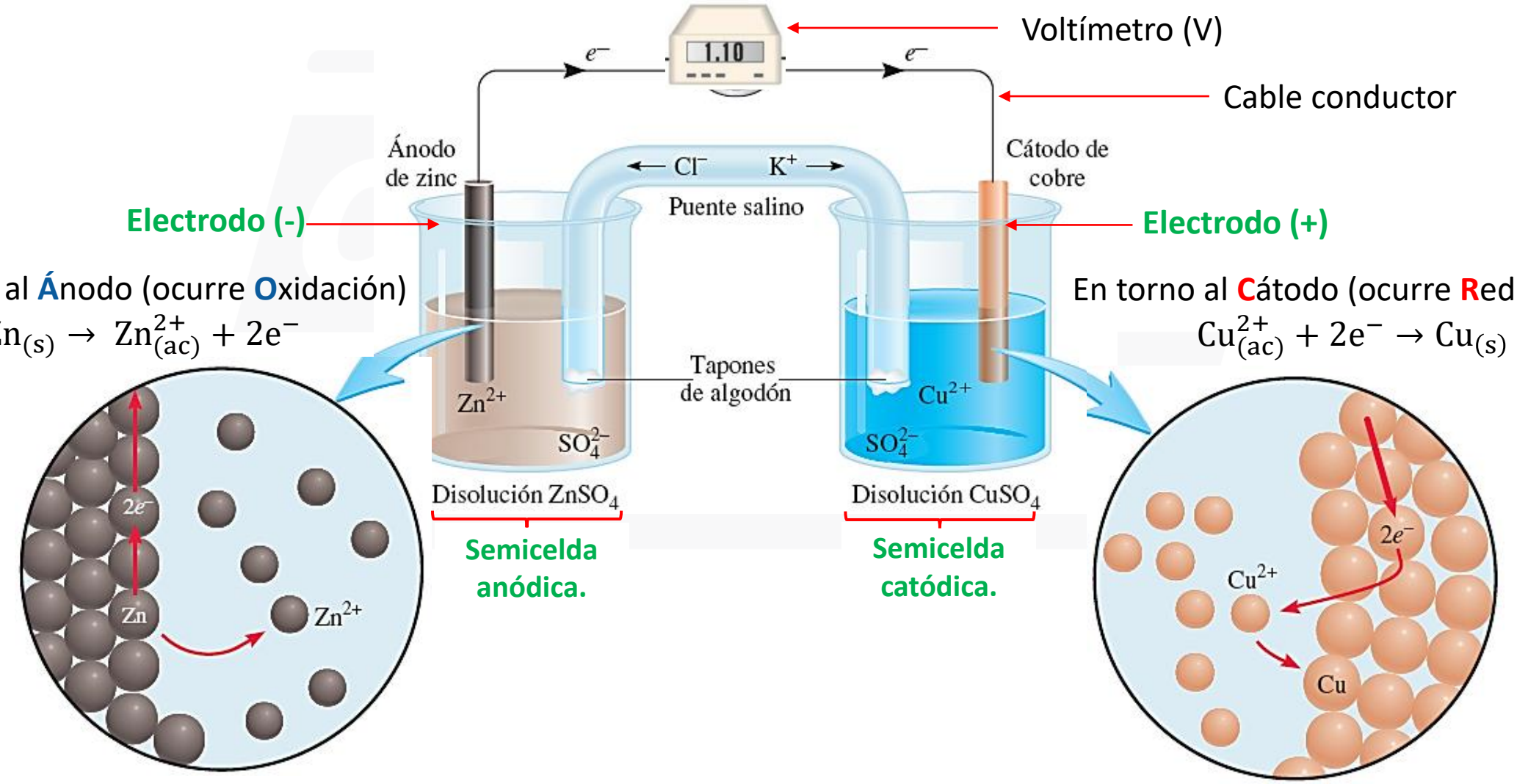
4. Los aniones cloruro Cl^{1-}, presentes en el interior del puente salino, se dirigen hacia el electrodo de $\frac{}{Zn\ o\ Cu}$, es decir hacia el $\frac{}{ánodo\ o\ cátodo}$

A continuación, reforzaremos lo aprendido…



7.1. COMPONENTES DE LA CELDA GALVÁNICA

Para indicar los **componentes** de una celda galvánica, pondremos como ejemplo a **la pila de J. Daniell**



7.2. REACCIÓN GLOBAL y DIAGRAMA DE LA CELDA

Semirreacciones:

Ánodo (oxidación):

$$Zn_{(s)} \rightarrow Zn^{2+}_{(ac)} + 2e^-$$

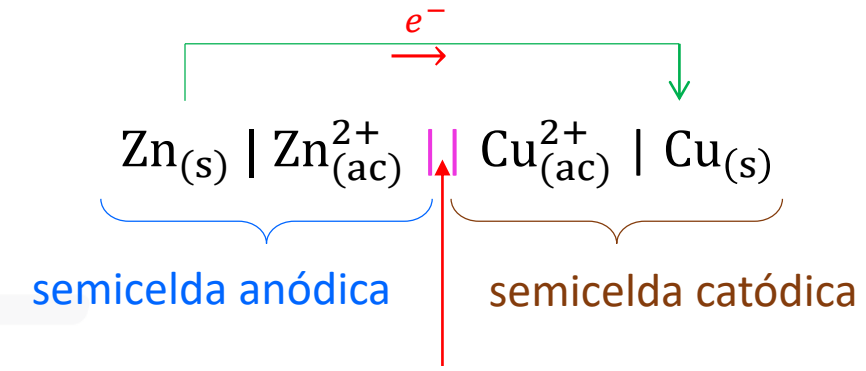
Cátodo (reducción):

$$Cu^{2+}_{(ac)} + 2e^- \rightarrow Cu_{(s)}$$

Reacción global:

$$Zn_{(s)} + Cu^{2+}_{(ac)} \rightleftarrows Zn^{2+}_{(ac)} + Cu_{(s)}$$

La **notación convencional** para representar las celdas galvánicas es un **diagrama de celda**. Para la pila de Daniell será:



El flujo real de electrones es de **ÁNODO** a **CÁTODO**

El Zn se oxida a Zn^{2+} mientras que el ion Cu^{2+} se reduce a Cu.

La ocurrencia del fenómeno químico estará en función de la comparación relativa de los potenciales estándar de reducción (E^o_{red})

7.3. POTENCIAL ESTANDAR DE REDUCCIÓN (E^o_{red})

El E^o_{red} es una medida de la tendencia que tienen las sustancias a reducirse (tendencia para ganar electrones). Cuando más positivo es el E^o_{red}, la sustancia tiene mayor capacidad para ganar electrones; por tanto, **su fuerza como agente oxidante es mayor**.

A condiciones estándar: 1M , 1atm y 25°C

Semirreacción de reducción	E^o_{red} (V)
$Ag^{1+}_{(ac)} + 1e^- \rightarrow Ag_{(s)}$	+0,80
$Cu^{2+}_{(ac)} + 2e^- \rightarrow Cu_{(s)}$	+0,34
$2H^{1+}_{(ac)} + 2e^- \rightarrow H_{2(g)}$	0,00
$Zn^{2+}_{(ac)} + 2e^- \rightarrow Zn_{(s)}$	-0,76

Fuerza para la reducción:

Cu^{2+} (se reduce) > Zn^{2+} (no se reduce)

$Cu^{2+}_{(ac)} + 2e^- \rightarrow Cu_{(s)}$	E^o_{red}= + 0,34V

- Como la oxidación y reducción son opuestos, se cumple:

$$E^o_{ox} = -(E^o_{red})$$

- Invirtiendo la semireacción del Zn^{2+}, tenemos:

$Zn_{(s)} \rightarrow Zn^{2+}_{(ac)} + 2e^-$	E^o_{ox}= + 0,76V

Importante:
Tanto el E^o_{red} como el E^o_{ox} son propiedades **intensivas**.

7.4. POTENCIAL ESTANDAR DE LA PILA O CELDA (E^o_{celda})

En la pila, los electrones fluyen del ánodo al cátodo debido a una diferencia de potencial eléctrico. Este potencial depende de las condiciones de temperatura, presión del gas y concentración molar de los iones en solución.

A 25°C , 1atm y 1M, la pila está en condiciones estándar.

$$E^o_{celda} = E^o_{red} + E^o_{ox}$$

Ejemplo: Para la pila de Daniell:

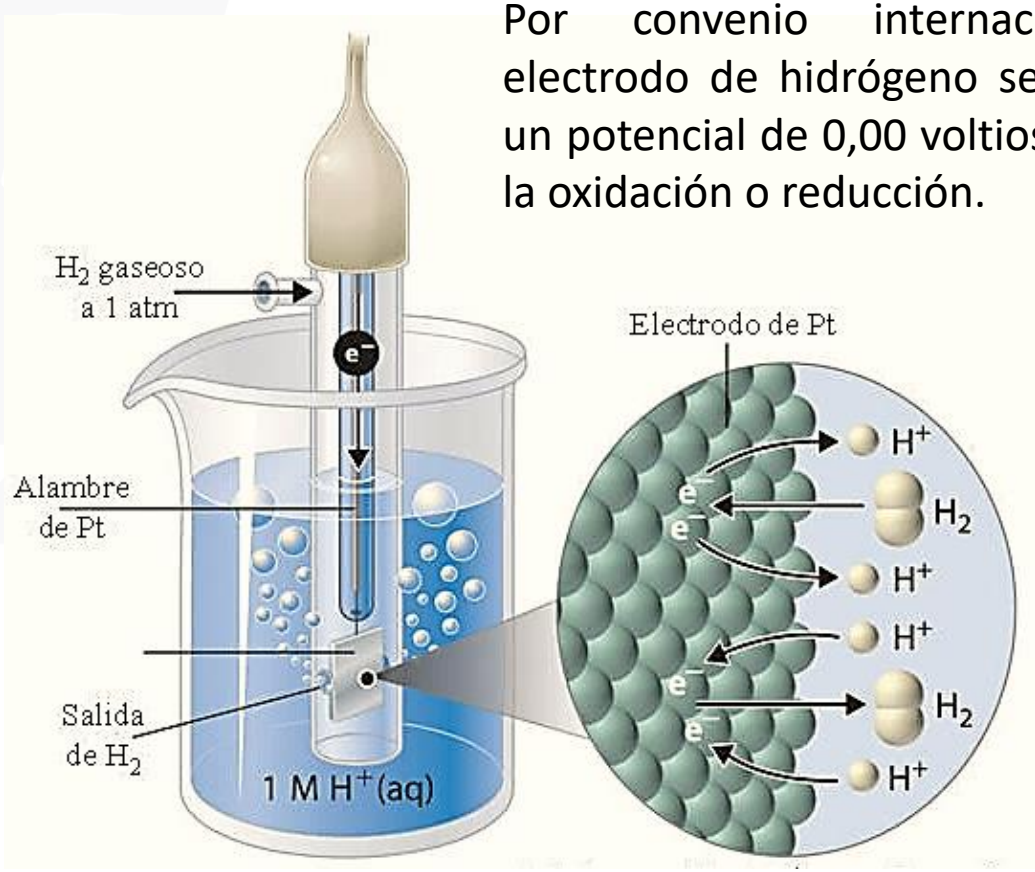
$Cu^{2+}_{(ac)} + 2e^- \rightarrow Cu_{(s)}$	$E^o_{red} = +0{,}34V$
$Zn_{(s)} \rightarrow Zn^{2+}_{(ac)} + 2e^-$	$E^o_{ox} = +0{,}76V$

$$E^o_{celda} = 0{,}34 + 0{,}76$$

$$\therefore E^o_{celda} = 1{,}10V$$

Al inicio de la reacción de descarga la pila entrega un voltaje máximo de 1,1 V

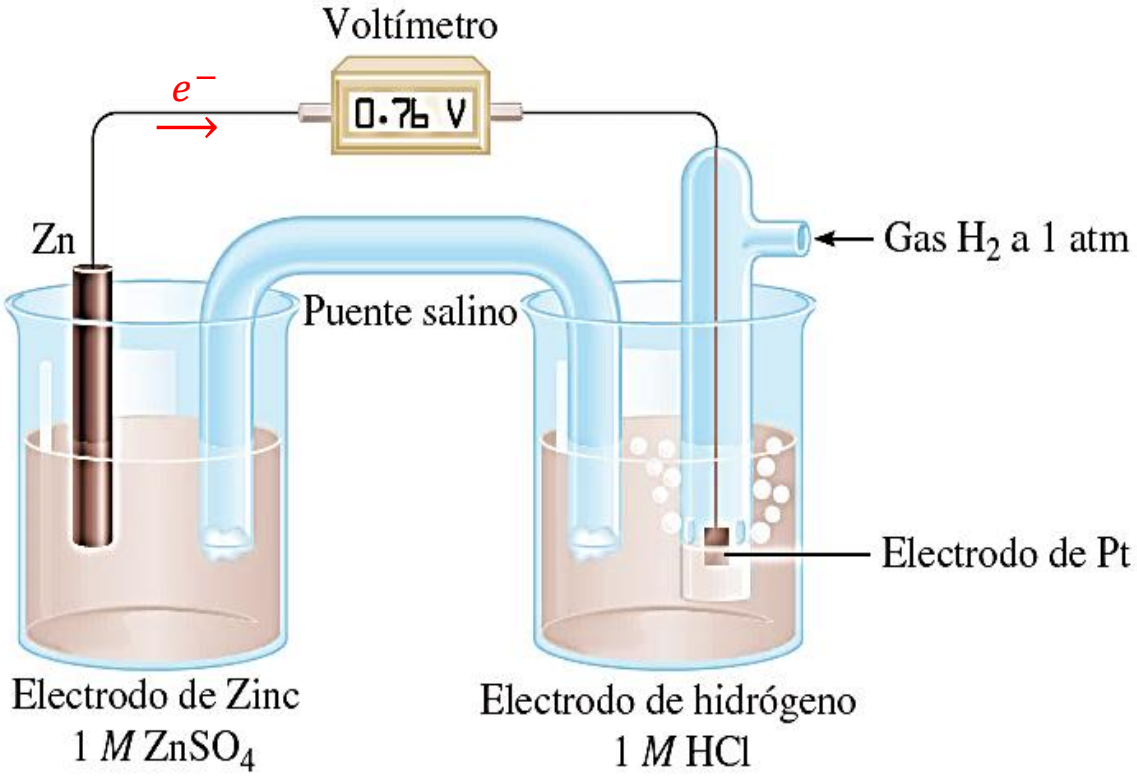
7.5. ELECTRODO ESTÁNDAR DE HIDRÓGENO



Por convenio internacional, al electrodo de hidrógeno se le asigna un potencial de 0,00 voltios, sea para la oxidación o reducción.

Ejemplo:

Determinación del potencial de reducción de $Zn^{2+}_{(ac)}$ / $Zn_{(s)}$, a condiciones estándar.



- Semirreacciones

Reducción: $2H^+_{(ac)} + 2e^- \rightarrow H_{2(g)}$	E^o_{red}= 0,00V
Oxidación: $Zn_{(s)} \rightarrow Zn^{2+}_{(ac)} + 2e^-$	E^o_{ox}= X

$$E^o_{celda} = E^o_{red} + E^o_{ox}$$

$$\rightarrow E^o_{celda} = 0 + X = 0{,}76V \qquad X = +0{,}76V$$

- A condiciones estándar, el potencial de reducción del Zn^{2+} será:

$Zn^{2+}_{(ac)} + 2e^- \rightarrow Zn_{(s)}$	E^o_{red}= - 0,76V

También se puede representar de la siguiente forma:

$Zn^{2+}_{(ac)}$ / $Zn_{(s)}$ $\qquad E^o_{red}$= - 0,76V

- Finalmente, la representación de la pila será:

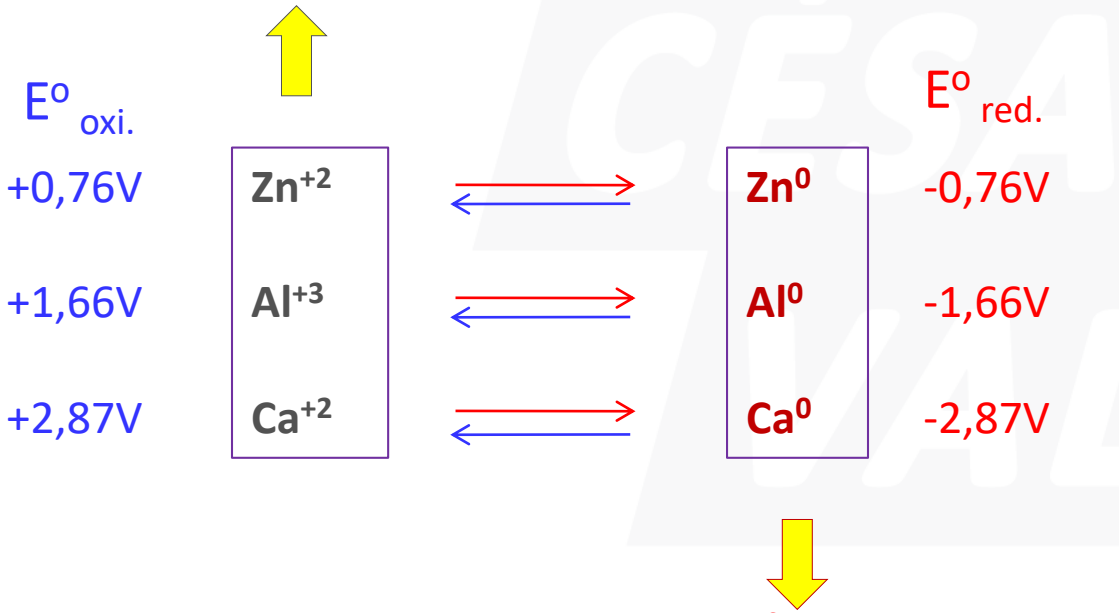
$$Zn_{(s)} \mid Zn^{2+}_{(ac)}\ 1M \mid\mid H^+_{(ac)}\ 1M \mid H_{2(g)}\ 1atm \mid Pt_{(s)}$$

Ánodo activo ***Cátodo inerte***

VIII. FUERZA OXIDANTE Y REDUCTORA

Analizamos a tres metales Zinc, Aluminio y calcio (en su forma iónica y neutra)

Aumenta la fuerza para reducirse
(mayor fuerza oxidante)



Aumenta la fuerza para oxidarse
(mayor fuerza reductora)

TABLA DE POTENCIAL ESTANDAR DE REDUCCIÓN

Sistema	Semirreacción	E° (V)
Li^+ / Li	$Li^+ + 1\ e^- \rightarrow Li$	–3,04
K^+ / K	$K^+ + 1\ e^- \rightarrow K$	–2,92
Ca^{2+}/Ca	$Ca^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Ca$	–2,87
Na^+ / Na	$Na^+ + 1\ e^- \rightarrow Na$	–2,71
Mg^{2+} / Mg	$Mg^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Mg$	–2,37
Al^{3+} / Al	$Al^{3+} + 3\ e^- \rightarrow Al$	–1,66
Mn^{2+} / Mn	$Mn^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Mn$	–1,18
Zn^{2+} / Zn	$Zn^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Zn$	–0,76
Cr^{3+} / Cr	$Cr^{3+} + 3\ e^- \rightarrow Cr$	–0,74
Fe^{2+} / Fe	$Fe^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Fe$	–0,41
Sn^{2+} / Sn	$Sn^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Sn$	–0,14
Pb^{2+} / Pb	$Pb^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Pb$	–0,13
H^+ / H_2	$2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow H_2$	0,00
Cu^{2+} / Cu	$Cu^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Cu$	0,34
I_2 / I^-	$I_2 + 2\ e^- \rightarrow 2\ I^-$	0,53
MnO_4^-/MnO_2	$MnO_4^- + 2\ H_2O + 3\ e^- \rightarrow MnO_2 + 4\ OH^-$	0,53
Hg^{2+} / Hg	$Hg^{2+} + 2\ e^- \rightarrow 2\ Hg$	0,79
Ag^+ / Ag	$Ag^+ + 1\ e^- \rightarrow Ag$	0,80
Au^{3+} / Au	$Au^{3+} + 3\ e^- \rightarrow Au$	1,50
MnO_4^- / Mn^{2+}	$MnO_4^- + 8\ H^+ + 5\ e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2\ H_2O$	1,51

ε^o_{red}

Ejercicio 1

Dada la siguiente tabla de potenciales normales expresados en voltios, identifique a las especies químicas que cumplen las siguientes condiciones:

1. La forma reducida del oxidante más fuerte: Ion cloruro **Cl^-**

2. Un catión que pueda ser oxidante y reductor: Ion estannoso **Sn^{2+}**

3. La especie más reductora : Estaño metálico **Sn^0**

4. Un anión que pueda ser oxidante y reductor: Ion clorato **ClO_3^-**

Resolución:

La tabla muestra ocho semi reacciones de reducción, tal como :

$Cl_2/Cl^- <> Cl_{2(g)}+ \quad 2e^- \longrightarrow 2\,Cl^-_{(ac)} \quad E^\circ_{red} = +1{,}35V$

agente oxidante

TABLA DE POTENCIAL ESTANDAR DE REDUCCIÓN

Semi reacción	E°_{red} (V)
Cl_2 / Cl^-	1,35
ClO_4^- /ClO_3^-	1,19
ClO_3^- /ClO_2^-	1,16
Cu^{2+} /Cu^0	0,35
SO_3^{2-} / S^{2-}	0,23
SO_4^{2-} / S^{2-}	0,15
Sn^{4+} /Sn^{2+}	0,15
Sn^{2+} / Sn^0	-0,14

agente oxidante

aumenta la fuerza oxidante

Ejercicio 2

Dados los siguientes potenciales estándar, indique las proposiciones correctas.

$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni \quad E° = -0,25\ V$

$Cu^{2+} + 2^{e-} \rightarrow Cu \quad E° = +0,34\ V$

$Pb^{2+} + 2^{e-} \rightarrow Pb \quad E° = -0,13\ V$

I. El Pb es el reductor más fuerte respecto del Ni y Cu.

II. Según la fuerza oxidante
$Cu^{2+} > Pb^{2+} > Ni^{2+}$

III. El Cu no desplaza al Pb de sus compuestos.

A) solo I B) solo II C) solo III
D) I y II E) II y III

Resolución

CLAVE: E

IX. ESPONTANEIDAD DE LA REACCIÓN REDOX

Condición de espontaneidad → $E°_{reacción} > 0$

Ejercicio 3:

Teniendo en cuenta los $E°_{red.}$, prediga si en la siguiente experiencia se favorece la ocurrencia de reacciones redox.

1. Lámina de zinc $Zn_{(s)}$ en disolución de $Pb(NO_3)_{2(ac)}$
2. Añadir $HCl_{(ac)}$ sobre $Zn_{(s)}$

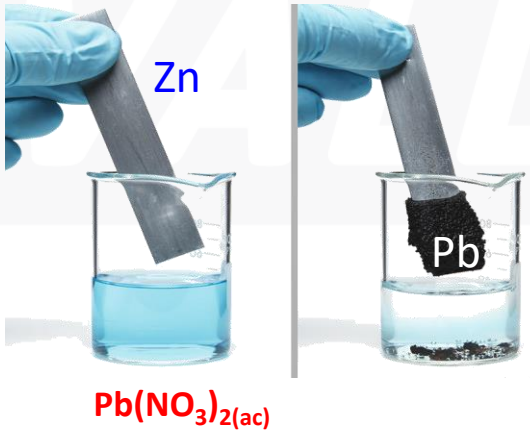
Resolución 3.1

Reducción: $Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb_{(s)}$

Oxidación: $Zn_{(s)} \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$

$$E°_{reacción} = E°_{red} + E°_{ox} = -0,13V + 0,76V$$

$$E°_{reacción} = +0,63V$$



La lámina de Zinc $Zn_{(s)}$ se recubre de una capa de plomo.

TABLA DE POTENCIAL ESTANDAR DE REDUCCIÓN

Sistema	Semirreacción	E° (V)
Mg^{2+} / Mg	$Mg^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Mg$	–2,37
Al^{3+} / Al	$Al^{3+} + 3\ e^- \rightarrow Al$	–1,66
Mn^{2+} / Mn	$Mn^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Mn$	–1,18
Zn^{2+} / Zn	$Zn^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Zn$	–0,76
Cr^{3+} / Cr	$Cr^{3+} + 3\ e^- \rightarrow Cr$	–0,74
Fe^{2+} / Fe	$Fe^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Fe$	–0,41
Cd^{2+} / Cd	$Cd^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Cd$	–0,40
Ni^{2+} / Ni	$Ni^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Ni$	–0,25
Sn^{2+} / Sn	$Sn^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Sn$	–0,14
Pb^{2+} / Pb	$Pb^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Pb$	–0,13
H^+ / H_2	$2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow H_2$	0,00
Cu^{2+} / Cu	$Cu^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Cu$	0,34
I_2 / I^-	$I_2 + 2\ e^- \rightarrow 2\ I^-$	0,53
MnO_4^-/MnO_2	$MnO_4^- + 2\ H_2O + 3\ e^- \rightarrow MnO_2 + 4\ OH^-$	0,53
Hg^{2+} / Hg	$Hg^{2+} + 2\ e^- \rightarrow 2\ Hg$	0,79
Ag^+ / Ag	$Ag^+ + 1\ e^- \rightarrow Ag$	0,80
Br_2 / Br^-	$Br_2 + 2\ e^- \rightarrow 2\ Br^-$	1,07

IX. ESPONTANEIDAD DE LA REACCIÓN REDOX

Ejercicio 3:

Teniendo en cuenta los $E°_{red.}$, prediga si en la siguiente experiencia se favorece la ocurrencia de reacciones redox.

1. Lámina de zinc en disolución de $Pb(NO_3)_{2(ac)}$
2. Añadir $HCl_{(ac)}$ sobre $Zn_{(s)}$

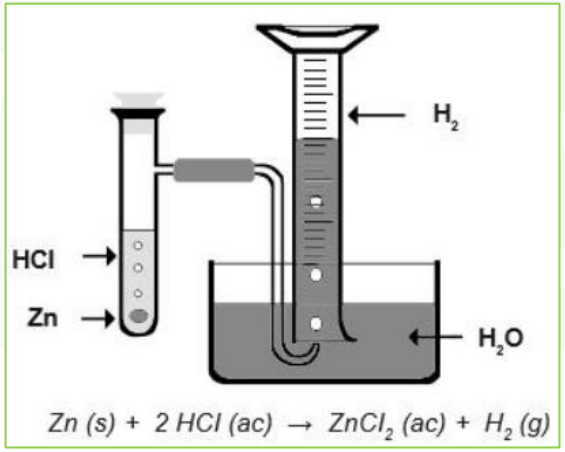
Resolución 3.2

Reducción: $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_{2(g)}$

Oxidación: $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$

$$E°_{reacción} = E°_{red} + E°_{ox} = 0{,}00V + 0{,}76V$$

$$E°_{reacción} = \mathbf{+\,0{,}76V}$$



El Zinc metálico Zn se oxida, frente al H^+ del ácido que se reduce.

TABLA DE POTENCIAL ESTANDAR DE REDUCCIÓN

Sistema	Semirreacción	E° (V)
Mg^{2+} / Mg	$Mg^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Mg$	–2,37
Al^{3+} / Al	$Al^{3+} + 3\,e^- \rightarrow Al$	–1,66
Mn^{2+} / Mn	$Mn^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Mn$	–1,18
Zn^{2+} / Zn	$Zn^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Zn$	–0,76
Cr^{3+} / Cr	$Cr^{3+} + 3\,e^- \rightarrow Cr$	–0,74
Fe^{2+} / Fe	$Fe^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Fe$	–0,41
Cd^{2+} / Cd	$Cd^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Cd$	–0,40
Ni^{2+} / Ni	$Ni^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Ni$	–0,25
Sn^{2+} / Sn	$Sn^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Sn$	–0,14
Pb^{2+} / Pb	$Pb^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Pb$	–0,13
H^+ / H_2	$2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow H_2$	0,00
Cu^{2+} / Cu	$Cu^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Cu$	0,34
I_2 / I^-	$I_2 + 2\,e^- \rightarrow 2\,I^-$	0,53
MnO_4^-/MnO_2	$MnO_4^- + 2\,H_2O + 3\,e^- \rightarrow MnO_2 + 4\,OH^-$	0,53
Hg^{2+} / Hg	$Hg^{2+} + 2\,e^- \rightarrow 2\,Hg$	0,79
Ag^+ / Ag	$Ag^+ + 1\,e^- \rightarrow Ag$	0,80
Br_2 / Br^-	$Br_2 + 2\,e^- \rightarrow 2\,Br^-$	1,07

X. BIBLIOGRAFÍA

- Brown T. L., H. Eugene L., Bursten B.E., Murphy C.J., Woodward P.M. (2014). **Química, la ciencia central.** México. Pearson Educación. (pag 630-660)Q

- Petrucci R. H., Herring F. G , Madura J. D y Bissonnette C. **Química General** (2011). Décima ed. España. PEARSON EDUCACIÓN, S. A. (pag 660-690)

- Silberberg Martin. **Química , la naturaleza molecular del cambio y la materia.** (2002) – Pp 730 a 760 – Mc Graw Hill

ACADEMIA
CÉSAR
VALLEJO

GRACIAS

SÍGUENOS:

academiacesarvallejo.edu.pe